# Zur Kenntnis

der

# Quecksilberammoniakverbindungen.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

verfasst und der

**Hohen Philosophischen Fakultät (Section II)**

der

k. b. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

**Friedrich Rittershausen,**
aus Hattingen a. d. Ruhr.

**München 1899.**
Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen.

# Zur Kenntnis

der

# Quecksilberammoniakverbindungen.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

verfasst und der

Hohen Philosophischen Fakultät (Section II)

der

k. b. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

**Friedrich Rittershausen,**

aus Hattingen a. d. Ruhr.

ACAD. LUGD BAT RIBL

**München 1899.**

Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen.

Meiner lieben Grossmutter

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann im Laboratorium der Kgl. bayer. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt. Ihm und Herrn Geheimrat v. Baeyer, meinen hochverehrten Lehrern, danke ich herzlich für das mir bewiesene freundliche Interesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0134

# Inhaltsübersicht.


| | Seite |
|---|---|
| Einleitung . . . . . | 1—8 |
| Experimenteller Teil | |
| I. Verhalten einiger Kohlenstoffquecksilberverbindungen gegen Ammoniak . . . . . | 8—21 |
| 1. Des Oxyhexamercarbids und seiner Salze. | 8 |
| 2. Der durch Quecksilber substituierten Essigsäure . . . . . | 11 |
| 3. Des durch Quecksilber substituierten Acetaldehyds . . . . . | 16 |
| 4. Der durch Quecksilber substituiert. Acetone | 17 |
| II. Quecksilbersulfoverbindungen . . . . . | 21—28 |
| 1. Verhalten des Quecksilbersulfochlorids $2\,HgS \cdot HgCl_2$ gegen Ammoniak . . . | 22 |
| 2. Neue Quecksilbersulfoverbindungen . . . | 24 |
| III. Einwirkung von Ammoniak und alkoholischen Säuren auf Quecksilberoxycyanid und Quecksilberoxyrhodanid . . . . . | 28 |
| IV. Einwirkung von Ammoniak auf Mercurischwefligsaures Natrium . . . . . | 32 |
| Schluss . . . . . | 34 |

# Einleitung.

In einer Arbeit über Quecksilberstickstoffverbindungen haben K. A. Hofmann und E. Marburg[1]) den Nachweis geliefert, dass die von Rammelsberg[2]) und Pesci[3]) eingeführten neuen Formeln für ammoniakalische Quecksilberverbindungen nicht nur unbegründet sind, sondern zum grossen Teil auch den Thatsachen widersprechen. Ich will hier kurz die wichtigsten Resultate der Untersuchungen von Hofmann und Marburg anführen.

Aus Quecksilberchlorid und wässerigem Ammoniak entsteht der unschmelzbare Präzipitat $H_2 NHg Cl$, Amidoquecksilberchlorid.

Der schmelzbare Präzipitat $Hg Cl_2 . 2 N H_3$, Quecksilberchloridammoniak, bildet sich, wenn die Komponenten in alkoholischer Lösung oder bei Gegenwart von viel Salmiak zusammentreffen. Er ist der Klasse der Metallammoniaksalze einzureihen.

Die Monoammoniakverbindung $Hg Cl_2 . N H_3$ ist bei Gegenwart von $H_2 O$ nicht beständig, sondern spaltet H Cl ab und liefert den unschmelzbaren Präzipitat. Zu diesem Falle, wo ein Metallammoniaksalz unter Austritt von Säure in eine Metallamidverbindung oder in das Salz des zweifach durch Metall substituierten Ammoniums übergeht, wurde eine Parallele in den bis dahin unbekannten Quecksilberhydrazinverbindungen gefunden.

---

[1]) Annalen d. Chemie 305. 191.

[2]) Monatshefte Berl. Acad. 1888. 1737. Journ. f. pract. Chem. 38. 558.

[3]) Gaz. Chim. ital. 19. 509. u. 20. 485.

Die Millonsche Bahn hat die Formel $(OH\,Hg)_2\,NH_2\,OH$, Hydroxydimercuriammoniumhydroxyd. Ihre Salze, welche sich von der um ein Molekül $H_2\,O$ ärmeren Base ableiten, haben die Formel $OHg_2\,NH_2\,X$, worin X ein einwertiges Säureradikal bedeutet.

Die Resultate haben die Untersuchungen der Einwirkungsprodukte des Ammoniaks auf solche Quecksilberverbindungen ergeben, in denen das zweiwertige Quecksilberatom mit zwei gleichen Säureresten verbunden war.

Bekanntlich hat nun das Quecksilber die ausgesprochene Fähigkeit, zwei verschiedene Atome oder Gruppen zu binden.

Es erschien deshalb interessant, auch Verbindungen dieser letzteren Art in ihrem Verhalten gegen Ammoniak zu untersuchen. Bisher waren bekannt: Das Methyl- und Aethylquecksilberchlorid $C\,H_3\,.\,Hg\,Cl$ und $C_2\,H_5\,.\,Hg\,Cl$, das Phenylquecksilberchlorid $C_6\,H_5\,.\,Hg\,Cl$, Raabes[1]) Mercaptojodid und -bromid $C_2\,H_5\,S\,.\,Hg\,J$ und $C_2\,H_5\,S\,.\,Hg\,Br$, die Chlorquecksilberschweflige Säure $Cl\,Hg\,S\,O_3\,H$[2]), und die basischen Salze des Quecksilbers. In ihnen ist die eine Valenz des Quecksilberatoms mit einem unbeweglich fest gebundenen Atom oder einer Gruppe, die andere mit einem relativ leicht beweglichen Säureradikal gesättigt.

In jüngster Zeit ist diese Verbindungsklasse durch die von K. A. Hofmann[3]) entdeckten Kohlenstoffquecksilberverbindungen bedeutend vermehrt worden. Diese Verbindungen, in denen das Quecksilber auf der einen Seite fest an den Kohlenstoff einer Methylgruppe, auf der andern Seite an Sauerstoff, Hydroxyl oder Säurerest gebunden ist, eignen sich wegen ihrer leichten Dar-

[1]) Zschrft. für anorg. Chemie 17. 27.
[2]) Zschrft. für phys. Chemie 9. 205.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 31. 1904, 2212, 2783. 32. 870.

stellbarkeit und grossen Beständigkeit besonders zum Studium der Reaktionen mit Ammoniak.

Zu diesem Zwecke habe ich nun folgende Verbindungen gewählt:

1. Das Oxyhexamercarbid $C_2 Hg_6 O_4 H_2$, sein Chlorid $C_2 Hg_6 Cl_6$, sein Nitrat $C_2 Hg^6 (NO_3)_2 O_2$, und das aus dem Cyanid $C_2 Hg_4 (CN)_2$ darstellbare Chlorid $C_2 Hg_4 Cl_2$,

2. die Salze der Oxydimercuriessigsäure $O H Hg . Hg C . CO_2 H$,

3. das Nitrat des Mercuriacetaldehyds $NO_3 Hg . OHg_2 C . CHO$,

4. die in einer Methylgruppe vollkommen substituierte Quecksilberacetonbase $C (Hg OH)_3 . CO . CH_3$ und ihre beiden Nitrate $C (Hg NO_3) (Hg_2 O) . CO . CH_3$ und $C (Hg NO_3)_2 . Hg OH . CO . CH_3$.

Diese Untersuchung hat nun ergeben, dass die Einwirkung von Ammoniak in zweierlei Weise erfolgen kann:

1. $X NH_3 - Hg -$. Ammoniak lagert sich an die Quecksilbersäuregruppe X Hg- in ähnlicher Art an wie z. B. an Cadmium oder Zinksalze.

Dieser Fall entspricht dem schmelzbaren Präzipitat.

2. $X NH_2 \langle \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} \rangle$ Ein Molekül Ammoniak bindet zwei Quecksilberatome und ein Säureäquivalent zu einem substituierten Ammonsalz. Dieser Fall entspricht den Salzen der Millonschen Base.

Nach diesen Typen geordnet, erhielt ich folgende Verbindungen, die an den zugehörigen Stellen dieser Arbeit eine ausführliche Besprechung finden werden.

I. $X NH_3 - Hg -$

1. $C_2 Hg_6 (NH_3 . NO_3)_6$, erhalten aus dem Oxyhexamercarbid $C_2 Hg_6 O_4 H_2$.

2. $C_2 Hg_6 Cl_6 . 2 NH_3$ } erhalten aus dem Chlorid des
3. $C_2 Hg_6 Cl_6 . 4 NH_3$ } Oxyhexamercarbids $C_2 Hg_6 Cl_6$

4. $C_2\,Hg_4\,Cl_2 \,.\, 2\,NH_3$, erhalten aus dem Chlorid $C_2\,Hg_4\,Cl_2$.

5. $C \vdots (Hg\,NH_3\,NO_3)_3 \,.\, CO \,.\, CH_3$, erhalten aus der Acetonbase $C \vdots (Hg\,OH)_3 \,.\, CO \,.\, CH_3$.

$$\text{II.}\quad X\,NH_2\Big\langle\begin{matrix}Hg\,—\\Hg\,—\end{matrix}$$

6. $C_2\,(Hg\,NO_3)_2\,(Hg_2\,NH_2\,NO_3)_2$, erhalten aus dem Nitrat des Oxyhexamercarbids,

7. $Cl\,NH_2\,Hg_2 : CH \,.\, CO_2\,NH_4 + Cl\,NH_2\,Hg_2 : CH \,.\, CO_2\,H$, erhalten aus dem Chlorid der Oxydimercuriessigsäure $(Cl\,Hg)_2\,CH \,.\, CO\,OH$,

8. $NO_3\,NH_2\diagup\begin{matrix}Hg \cdot\\ Hg \cdot\end{matrix}\!\!:\!C \cdot CO_2\,NH_4 \qquad \begin{matrix}Hg \cdot\\ Hg \cdot\end{matrix}\!\!:\!C \cdot CO_2\,H$, erhalten aus dem Nitrat der Oxydimercuriessigsäure $NO_3\,Hg \,.\, Hg\,C \,.\, CO\,OH$,

$$\text{III.}\quad X\,NH_3 — Hg — \text{ und } X\,NH_2\Big\langle\begin{matrix}Hg\,—\\Hg\,—\end{matrix}$$

9. $\begin{matrix}NO_3\,NH_3\,Hg \cdot\\ NO_3\,NH_2\Big\langle\begin{matrix}Hg \cdot\\ \\ Hg \cdot\end{matrix}\\ NO_3\,NH_3\,Hg \cdot\end{matrix} \begin{matrix}C\,H \cdot COOH\\ \\ \\ C\,H \cdot COOH\end{matrix}$ erhalten aus dem Nitrat der Oxydimercuriessigsäure $NO_3\,Hg \cdot Hg : C \cdot CO_2\,H$,

10. $C \vdots (Hg\,NH_3\,NO_3)\,(Hg_2\,NH_2\,NO_3) \,.\, CO \,.\, C \vdots (Hg\,NH_3\,NO_3)\,(Hg_2\,NH_2\,NO_3)$, erhalten aus dem Nitrat der Acetonbase $C\,(Hg\,NO_3)_2\,(Hg\,OH) \,.\, CO \,.\, CH_3$.

In diesen hier als Ausgangsmaterial gewählten Verbindungen ist das Quecksilber einseitig an Kohlenstoff gebunden, und die andere Valenz mit Sauerstoff oder einem Säurerest gesättigt. Wenn nun an Stelle der Quecksilberkohlenstoffbindung eine Quecksilberschwefelbindung tritt, wie z. B. in Raabes Mercaptoverbindungen, so findet bei der Einwirkung von Ammoniak Anlagerung desselben an eine Säuregruppe im Sinne des Typus $NH_3\,X\,Hg$ - statt. So erhielt Raabe aus

dem Mercaptobromid und -nitrat bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak die Verbindungen $(C_2H_5 . S . Hg Br)_2 NH_3$ und $C_2H_5 . S . Hg . NO_3 NH_3$.

Ganz analoge Ammoniakprodukte erhielt ich aus den Sulfochloriden n Hg S . Hg $Cl_2$, welche man ebenfalls nicht als Molekülverbindungen, sondern als Verbindungen auffasst, in denen zwei Quecksilberatome mit der einen Valenz den Säurerest binden, und mit der zweiten fest an Schwefel im Sinne der Formel X Hg - S - Hg - S - Hg X gebunden sind. Meine Versuche bestätigen diese Annahme.

Die Fähigkeit des Quecksilberchlorids nur ein Chloratom gegen andere Atome oder Gruppen auszutauschen, offenbart sich in vielen Reaktionen. Wahrscheinlich beruht sie auf einer Spaltung des Quecksilberchloridmoleküls in Hg Cl und Cl Jonen. Vorzüglich zeigt sich diese Fähigkeit in der Bildung des unschmelzbaren Präzipitates und des ebenfalls schon erwähnten Aethylquecksilberchlorids, des Phenylquecksilberchlorids und der chlorquecksilberschwefligen Säure.

Bei dieser leichten Vertauschbarkeit eines Chloratoms im Quecksilberchlorid lag es nicht fern, auch die Sulfochloride des Quecksilbers nicht als lockere Molekülverbindungen, sondern als Verbindungen im Sinne der Valenzthorie aufzufassen, in denen zwei Quecksilberatome ihrer Tendenz entsprechend verschiedene Reste binden. Kettenartige Formulierungen wie Cl-Hg-S-Hg-S-Hg-Cl, finden sich häufig in der Litteratur für das von Rose[1]) zuerst dargestellte Quecksilbersulfochlorid 2 Hg S . Hg $Cl_2$, ohne dass triftige, aus Versuchen hervorgegangene Gründe für diese Annahme angeführt werden. Die Untersuchungen Polecks[2]) über die Zersetzungsprodukte der Sulfochloride durch Alkalien

[1]) Pogg. Ann. 13. 59.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 22. 2, 2859.

schienen vielmehr für die Natur lockerer Molekülverbindungen zu sprechen, da das Sulfochlorid durch Alkalien in Quecksilbersulfid und Quecksilberoxyd zersetzt wird, und das Quecksilber nicht wie das Kupfer, trotz ihrer grossen Aehnlichkeit, ein Oxysulfid zu bilden vermag.

Es war zu vermuten, dass das Verhalten gegen Ammoniak einige Anhaltspunkte für oder wider die Annahme von Atomkomplexen in den Sulfochloriden geben würde. Aus dem Sulfochlorid $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ habe ich zwei Ammoniakverbindungen $2\,HgS\,.\,HgCl_2\,.\,2\,NH_3$ und $2\,HgS\,.\,HgCl_2\,.\,NH_3$ dargestellt. Beide zeichnen sich dadurch aus, dass sie ihr Ammoniak beim Erhitzen auf 150° bis 200° vollständig unter Rückbildung des Sulfochlorids wieder abgeben. Diese relativ lockere Anlagerung von Ammoniak an Quecksilberchlorid ist bei Annahme einer Molekülverbindung nicht verständlich.

Wäre das Sulfochlorid eine Molekülverbindung von Quecksilbersulfid mit Quecksilberchlorid, dann hätte bei der Einwirkung von Ammoniak ein Gemisch von Quecksilbersulfid, das mit Ammoniak nicht reagiert, und dem bei 150° beständigen unschmelzbaren Präzipitat entstehen müssen, da die Monoammoniakverbindung $HgCl_2\,.\,NH_3$ bei Gegenwart von Alkohol nicht existenzfähig ist, sondern unter Abspaltung von Salzsäure unschmelzbaren Präzipitat liefert.

Eine weitere Bestätigung für die Annahme eines Atomkomplexes X-Hg-S-Hg-S-Hg-X liefert das Verhalten der erst von mir dargestellten Sulfoverbindungen $2\,HgS\,.\,Hg(CH_3CO_2)_2$, $2\,HgS\,.\,Hg(NO_2)_2$ und $2\,HgS\,.\,Hg(SCN)_2$ gegen Lösungen der Alkalichloride. Alle drei setzen sich mit Alkalichloriden leicht zu dem Sulfochlorid Cl Hg - S - Hg - S - Hg Cl um. Diese Umsetzung findet beim Sulfoacetat durch Behandlung mit Chlor-

kaliumlösung schon in der Kälte in kurzer Zeit statt, wobei glatt Sulfochlorid und Kaliumacetat entstehen.

Wäre das Sulfoacetat eine Doppelverbindung von Quecksilbersulfid und Mercuriacetat, so müsste Mercuriacetat allein sich ebenfalls mit Chlorkalium zu Sublimat und Kaliumacetat umsetzen, was aber nicht der Fall ist, wie ich mich durch besonderen Versuch überzeugte.

Hieraus kann man den Schluss ziehen, dass in den Sulfoverbindungen ein Atomkomplex besteht, dass derselbe stark basische Eigenschaften besitzt und sich anders verhält, wie ein Gemenge von Quecksilbersulfid und dem entsprechenden Quecksilbersalze.

Die Sulfoverbindungen sind in ihrer Zusammensetzung den basischen Quecksilbersalzen analog. Von letzteren wurden der Einwirkung von Ammoniak unterworfen: Das Oxycyanid $HgO.Hg(CN)_2$ und das Oxyrhodanid $HgO.Hg(SCN)_2$.

Das Oxycyanid verhielt sich auch bei Ausschluss von Wasser wie ein Gemisch von Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid; es entstand das Cyanid der Millonschen Base. Auch mit Säuren unter absolutem Alkohol konnte nur dasselbe Doppelsalz erhalten werden, wie es direkt aus einem Gemisch von Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid entsteht.

Das Oxyrhodanid $2HgO.Hg(SCN)_2$ verhielt sich gegen alkoholische Säuren in gleicher Weise. Es bildeten sich Doppelsalze z. B. $Hg(SCN)_2.2Hg(NO_3)_2$. Aber wässeriges und auch alkoholisches Ammoniak wirken nicht auf das Oxyrhodanid ein. Hier verhält sich also das Oxyrhodanid nicht wie ein Gemenge oder eine lockere Addition von Quecksilberoxyd an Quecksilberrhodanid, sondern wie eine bestimmte feste Verbindung im Sinne der dem Sulfochlorid, -nitrat, -nitrit, -rhodanid analogen Formel SCN.Hg-O-Hg-O-Hg.SCN.

## Experimenteller Teil.

### Verhalten einiger Kohlenstoffquecksilberverbindungen gegen Ammoniak:

#### I. Des Oxyhexamercarbids und seiner Salze.

Diese merkwürdige Verbindung von der Formel $C_2 Hg_6 O_4 H_2$ erhielt K. A. Hofmann[1]) durch längeres Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit Sprit bei Gegenwart von Natronlauge. Sie leitet sich vom Aethan ab durch vollständigen Ersatz der 6 Wasserstoffatome durch HO Hg - Gruppen und zweimaligen darauffolgenden Wasseraustritt. Die Verbindung stellt ein Pulver von citronengelber Farbe dar. Sie ist eine Base, die beständige Salze liefert. Ihr Chlorid und Nitrat haben eine weisse Farbe. Ersteres hat die Formel $C_2 Hg_6 Cl_6$, letzteres $C_2 Hg_6 (NO_3)_2 O_2$. Mit Cyankalium liefert sie unter teilweisem Austritt von Quecksilber ein gelbes Cyanid von der Formel $C_2 Hg_4 (CN)_2$, welches auch aus allen Verbindungen des Oxyhexamercarbids und Cyankalium entsteht und deshalb sehr zu Erkennungsreaktionen geeignet ist.

Die gelbe Base $C_2 Hg_6 O_4 H_2$ reagiert direkt weder mit wässerigem noch alkoholischem Ammoniak. Auch beim Erhitzten im trockenen Ammoniakstrome auf 100 bis 120° erleidet sie keine merkbaren Veränderungen; dagegen bilden die Salze sehr leicht charakteristische Ammoniakverbindungen.

$$C_2 Hg_6 Cl_6 (NH_3)_2.$$

Auf Chlorammoniumlösung wirkt das Oxyhexamer-

[1]) Ber. e. chem. Ges. 31. 1904.

carbid zersetzend ein. Nach etwa 6stündigem Digerieren mit dieser Lösung entsteht ein weisses Pulver von obiger Zusammensetzung. Beim Erwärmen mit Alkalien wird es in die gelbe Base zurückgeführt. Cyankaliumlösung liefert schnell das gelbe Cyanid $C_2 Hg_4 (CN)_2$. Beim trockenen Erhitzen findet ruhige Zersetzung unter Abscheidung von Kohle statt. $C_2 Hg_6 Cl_6 (NH_3)_2$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | C = 1,64 % | gef.: | C = 1,60 % |
| | Hg = 81,91 „ | | Hg = 82,71 „ |
| | N = 1,91 „ | | N = 1,61 „ |
| | Cl = 14,54 „ | | Cl = 14,81 „ |

Bei der Quecksilberbestimmung muss die Substanz zur Zerstörung der Kohlenstoffquecksilberbindungen mit Bromwasser oxydiert werden. Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Soda und Fällen aus salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat ausgeführt.

$C_6 Hg_6 (NH_3 NO_3)_6$.

In gesättigter Ammoniumnitratlösung löst sich die Base bei gelindem Erwärmen ohne Ammoniakentwicklung leicht auf. Nach Zusatz von viel Methylalkohol scheiden sich aus der Lösung dicke ölige Tropfen ab, die bei gelindem Erwärmen allmählich erstarren. Zerrieben bilden sie ein farbloses, sandiges, krystallinisches Pulver von obiger Zusammensetzung. Nach längerem Kochen mit starkem Alkali wird die gelbe Base regeneriert. Schneller vollzieht sich der Uebergang in das gelbe Cyanid beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung. Bei etwa 300 schmilzt der Körper und zersetzt sich dann ruhig unter Entwicklung von viel Stickoxyden.

$C_6 Hg_6 (NH_3 NO_3)_6$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | C = 1,41 % | gef.: | C = 1,33 % |
| | H = 1,06 „ | | H = 0,75 „ |
| | Hg = 70,76 „ | | Hg = 71,31 „ |
| | N = 9,89 „ | | N = 9,68 „ |

$C_2 Hg_6 (Cl_6 NH_3)_4$.

Das Chlorid der Base $C_2 Hg_6 Cl_6$ liefert diese Verbindung nach ca. 12 Stunden beim Behandeln mit Ammoniakwasser, welches viel Chlorammon gelöst enthält, als weissen amorphen Körper.

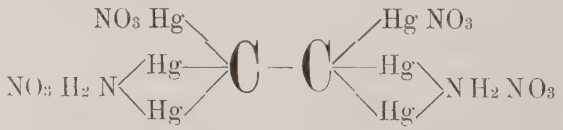
Alkalien machen aus ihm die Base frei.

$C_2 Hg_6 Cl_6 (NH_3)_4$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 79,73 % | gef.: | Hg = 81,37 % |
| | Cl = 14,08 „ | | Cl = 13,79 „ |
| | N = 3,72 „ | | N = 3,68 „ |

$C_2 Hg_6 (NO_3)_2 (NH_2 NO_3)_2$.

Das Nitrat der Base $C_2 Hg_6 (NO_3)_2 O_2$ ist nicht wie die Base selbst in Ammoniumnitratlösung löslich. Enthält aber die Lösung viel Ammoniak, so giebt sie mit dem Nitrat eine Verbindung von obiger Zusammensetzung. Dieselbe stellt ein weisses amorphes Pulver dar, welches beim trockenen Erhitzen lebhaft versprüht und beim Erwärmen mit Alkalien wieder in die Base übergeht. Cyankaliumlösung verwandelt es in das gelbe Cyanid. Die Struktur ist vermutlich




| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 82,98 % | gef.: | Hg = 82,22 % |
| Gesammt = N = | 5,73 „ | Gesammt = N = | 5,75 „ |
| Ammonium = N = | 1,93 „ | Ammonium = N = | 1,87 „ |

Die beschriebenen Ammoniakverbindungen von Salzen der Base $C_2 Hg_6 O_4 H_2$ enthalten die starken Säuren: Salz- und Salpetersäure. Mit schwachen Säuren und Ammoniak vermag die Base ebensowenig wie mit Ammoniak allein Verbindungen zu geben, z. B. mit Ammoniumcarbonat. Dieses gibt mit Quecksilberoxyd das Carbonat der Millonschen Base, das Oxyhexamercarbid

blieb aber selbst nach 24stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade vollkommen indifferent gegen eine Lösung von kohlensaurem Ammon.

$$C_2\,Hg_4\,Cl_2\,(NH_3)_2.$$

Das aus dem Oxyhexamercarbid und Cyankalium unter teilweiser Abspaltung von Quecksilber entstehende Cyanid $C_2\,Hg_4\,(CN)_2$ lässt sich durch Behandeln mit ca. 5% Salzsäure in ein weisses Chlorid $C_2\,Hg_4\,Cl_2$ überführen. Nach kurzem Schütteln mit einer Lösung von Salmiak in wässerigem Ammoniak liefert dieses obige Verbindung als weissen amorphen Körper, der mit Cyankalium wieder in das gelbe Cyanid übergeht und beim trockenen Erhitzen schwach verpufft.

$C_2\,Hg_4\,Cl_2\,(NH_3)_2$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | C = 1,64% | gef.: | C = 1,60% |
| | Hg = 81,91 „ | | Hg = 82,71 „ |
| | Cl = 14,54 „ | | Cl = 14,81 „ |
| | N = 1,91 „ | | N = 1,61 „ |

## II. Ammoniakverbindungen der durch Quecksilber substituierten Essigsäure.

Die Substitution der Essigsäure durch Quecksilberoxyd erfolgt nach K. A. Hofmann[1]) beim Erhitzen mit starker Alkalilauge. In den alkalischen Auszügen ist das Alkalisalz einer Oxydimercuriessigsäure $OH \cdot Hg\,Hg\,C \cdot CO_2\,M$ enthalten, während der Rückstand eine polymere Verbindung enthält, die mit Alkalien keine Salze bildet, mit Säuren sich aber verbindet. Zur Reinigung wird der Rückstand in 30prozentiger Salpetersäure gelöst und mit Wasser gefällt. Die gelbstichig weisse krystallinische Ausscheidung ist das Nitrat der Hydroxydimercuriessigsäure und hat die Formel $NO_3\,Hg\,Hg\,C \cdot CO_2\,H$.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 32. 870.

Die gelbe alkalische Lösung der Oxydimercuriessigsäure gibt mit Alkohol oder Holzgeist einen gelben Niederschlag, der ihr saures Kaliumsalz $C_2 Hg_2 O_3 KH +$ $+ C_2 Hg_2 O_3 H_2 + 2 H_2 O$ ist. Bei Gegenwart von Ammoniak fällt unter denselben Bedingungen das Kaliumammoniumdoppelsalz, das getrocknet ein gelbes Pulver darstellt.

$C_2 Hg_2 O_3 KH + C_2 Hg_2 O_3 NH_5$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 79,76 % | gef.: | Hg = 79,92 % |
| | C = 4,78 „ | | C = 4,69 „ |
| | H = 0,59 „ | | H = 0,51 „ |
| | K = 3,88 „ | | K = 3,78 „ |
| | N = 1,19 „ | | N = 1,42 „ |

Dieses Doppelsalz verdient deshalb Beachtung, weil es auch bei einem Ueberschuss von Alkali entsteht, während Alkali allein nur ein saures Salz zu bilden vermag. In einem Ueberschuss von Säure, Cyankalium und Alkalien ist die Verbindung leicht löslich, in letzterem jedoch nicht bei Gegenwart von Ammoniaküberschuss.

Das Chlorid $(Cl Hg)_2 : CH \cdot CO_2 H$ erhält man durch Fällen der alkalischen Lösungen von Dimercuriessigsäure mit schwach überschüssiger Salzsäure. In wässerigem Ammoniak löst es sich nur sehr wenig, nach Zusatz von Chlorammonium aber vollständig. Methylalkohol fällt aus dieser Lösung einen weissen Körper in dichten Flocken aus, der mit Methylalkohol und Aether gewaschen, vakuumtrocken die Zusammensetzung $C_4 Hg_4 Cl_2 N_3 O_4 H_{11}$ hatte.

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | C = 4,63 % | gef.: | C = 4,65 % |
| | H = 1,06 „ | | H = 0,82 „ |
| | Hg = 77,22 „ | | Hg = 77,94 „ |
| | Cl = 6,85 „ | | Cl = 7,02 „ |
| | N = 4,05 „ | | N = 3,89 „ |

In Chlorammon haltigem Ammoniak ist die Sub-

stanz leicht löslich und fällt auf Zusatz von Methylalkohol unverändert wieder aus. Cyankalium, Jodkalium und Salzsäure zersetzen. 10% Kalilauge bewirkt beim Erwärmen klare gelbe Lösung, wobei das Kaliumsalz der Dimercuriessigsäure $HO\,Hg_2 \vdots C \cdot C\,O_2\,K$ + $HO\,Hg_2 \vdots C \cdot C\,O_2\,H$ entsteht. Verdünnte ca. 2prozentige Kalilauge entzieht ihr beim Erwärmen alles Chlor; das Ammoniak wird dabei aber nur teilweise frei, und es entsteht das oben beschriebene gelbe Ammonium-Kaliumsalz. Die Verbindung ist also ein saures Ammoniumsalz, und ihre Konstitution ergibt sich jetzt aus den Zahlen der Analyse

$$Cl\,NH_2\,Hg_2 : CH \cdot CO_2\,NH_4 + Cl\,NH_2\,Hg_2 : CH \cdot CO_2\,H.$$

Sie bestätigt den Schluss, dass die Säure aus Doppelmolekülen bestehe.

Das gelblich weisse Nitrat $C_2\,Hg_2\,NO_5\,H$, welches aus den alkalischen Auszügen der Schmelze von Quecksilberoxyd, Natriumacetat und Kalilauge mit schwach überschüssiger Salpetersäure fällt, löst sich leicht in mit Ammoniumnitrat gesättigtem Ammoniakwasser. Methylalkohol bewirkt aus dieser Lösung Ausscheidung von grossen weissen Flocken, die abgesaugt und getrocknet ein lockeres weisses Pulver bilden. Ferrosulfat und Schwefelsäure geben die Salpetersäurereaktion. Cyankalium und Salzsäure lösen unter Zersetzung. Die vakuumtrockene Substanz hat die Zusammensetzung

$C_4\,Hg_4\,N_3\,H_7\,O_7$

| ber.: | | gef.: | |
|---|---|---|---|
| C = | 4,75% | C = | 4,68% |
| H = | 0,69 „ | H = | 0,93 „ |
| Hg = | 79,28 „ | Hg = | 80,42 „ |
| N = | 4,16 „ | N = | 4,01 „ |
| Ammonium = N = | 2,77 „ | Ammonium = N = | 2,64 „ |

Zur Ammoniakbestimmung wurde mit 20prozentiger Kalilauge unter Zusatz von etwas Kaliumsulfhydrat

destilliert. Mit sehr verdünnter, etwa 2prozentiger Kalilauge gelinde erwärmt, liefert auch dieses Ammoniakprodukt unter teilweisem Verlust von Ammoniak wieder das Kalium-Ammoniumdoppelsalz der Oxydimercuriessigsäure, woraus zu schliessen ist, dass in ihm Ammoniak salzbildend auf die Essigsäure gewirkt hat.

Da nur ein Molekül Salpetersäure auf zwei Moleküle Mercuriessigsäure vorhanden ist, während im Nitrat der Säure $NO_3\,Hg\,Hg\,C\cdot CO_2\,H$ auf jedes Molekül ein Molekül Salpetersäure kommt, so liegt der Schluss nahe, dass bei der Einwirkung von Ammoniak unter Austritt von einem Molekül Säure aus zwei Molekülen der Quecksilberessigsäure ein Ammonsalz vom Typus der Millon'schen Base, nämlich:

$$NO_3\,NH_2 \begin{cases} Hg : \\ Hg : \end{cases} C\cdot C\,OO\,NH_4$$
$$\qquad\qquad \begin{cases} Hg : \\ Hg : \end{cases} C\cdot C\,OO\,H$$

entstanden ist.

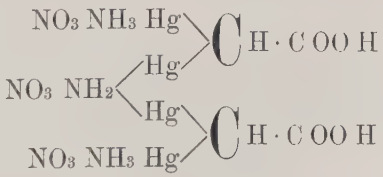
Auch diese Substanz spricht für die Annahme von Doppelmolekülen in der in Alkalien löslichen Oxydimercuriessigsäure.

Zur Darstellung des Nitrates der polymeren Oxydimercuriessigsäure[1]) wird, wie schon beschrieben, der in Alkalien unlösliche Rückstand in 30prozentiger Salpetersäure gelöst und mit Wasser gefällt. Das gelbstichig weisse Nitrat $NO_3\,Hg\,Hg\,C\cdot C\,OO\,H$ löst sich leicht in einer mit Ammoniumnitrat gesättigten Ammoniaklösung. Auf Zusatz von Methylalkohol zu dieser Lösung fällt ein weisses lockeres Pulver aus, das abgesaugt, mit Methylalkohol und Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet, nach dem Ergebnis der Analyse die Zusammensetzung $C_4\,Hg_4\,N_6\,O_{13}\,H_{12}$ hat.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 32. 875.

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | C = 4,17 % | gef.: | C = 3,94 % |
| | H = 0,87 „ | | H = 1,02 „ |
| | Hg = 69,57 „ | | Hg = 71,23 „ |
| | N = 7,31 „ | | N = 7,43 „ |
| Ammonium = | N = 3,65 „ | Ammonium = | N = 3,85 „ |

Cyankalium und ebenso Salzsäure lösen leicht. Beim trocknen Erhitzen versprüht die Substanz lebhaft. Mit 10prozentigem Alkali erwärmt, färbt sie sich gelb und geht, wenn diese Erwärmung genügend lange fortgesetzt wird, allmählich in Lösung. Bei Gegenwart von Ammoniak tritt indessen keine Lösung ein. Es entsteht so ein gelbes Pulver, welches als das Kalium-Ammoniumdoppelsalz der Oxydimercuriessigsäure identifiziert wurde. Die Oxydimercuriessigsäure, deren Nitrat ich hier der Einwirkung von Ammoniak unterworfen habe, ist in Alkalien unlöslich und geht erst durch längeres Kochen mit starkem Alkali in die in Alkalien lösliche Form über. Hofmann nahm deshalb an, dass sie eine polymere Modifikation der in Alkalien löslichen Oxydimercuriessigsäure sei. Der leichte Uebergang des Ammoniakproduktes $C_1 Hg_4 N_6 O_{13} H_{12}$ in das Kalium-Ammoniumdoppelsalz der alkalilöslichen Dimercuriessigsäure erfolgt bei längerem Kochen mit Alkalien In der Ammoniakverbindung selber ist aber noch die als Ausgangsmaterial verwandte alkaliunlösliche Säure anzunehmen. Deswegen kann das Ammoniak nicht salzartig an den Karboxylgruppen gebunden sein; denn diese nehmen nicht einmal Kali auf. Alles Ammoniak muss also an den Quecksilbersäuregruppen sitzen im Sinne der Formulierung:



Ich nehme an, dass sich in je zwei Molekülen $NO_3\,Hg \cdot Hg : C \cdot C\,OO\,H$ die mit beiden Valenzen an dem Kohlenstoff gebundenen Quecksilberatome mit einer Valenz von demselben losgelöst haben, und dann durch Bildung der Gruppe $NO_3\,NH_2\langle{Hg \atop Hg}\rangle$ eine Ueberbrückung der beiden Moleküle stattgefunden hat.

III. Eine Ammoniakverbindung des durch Quecksilber substituierten Acetaldehyds.

Aus einer mit etwas Salpetersäure versetzten heissen Mercurinitratlösung fällt Acetylen nach wenigen Minuten ein weisses, sehr fein krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $C_2\,Hg_3\,NO_5\,H$, das von K. A. Hofmann[1]) dargestellt und als ein in der Methylgruppe durch Quecksilber substituiertes Aldehyd erkannt wurde. In Wasser ist der Körper kaum löslich, auch nicht in ca. 5prozentiger Salpetersäure. Verdünnte Salzsäure macht beim Erwärmen Aldehyd frei, und Quecksilberchlorid geht in Lösung. Durch Alkalien lässt sich der Stickstoff als Salpetersäure gewinnen, woraus hervorgeht, dass die Substanz ein Nitrat ist.

Sie löst sich in Ammoniumnitrat enthaltendem Ammoniakwasser leicht auf. Methylalkohol fällt aus der Lösung einem weissen flockigen Körper aus. Die Analyse der vakuumtrockenen pulverigen Substanz ergab für die Zusammensetzung $C_2\,Hg_5\,N_9\,O_{16}\,H_{11}$ folgende Zahlen:

| ber.: | | gef.: | |
|---|---|---|---|
| Hg = | 71,02 % | Hg = | 72,06 % |
| C = | 1,71 „ | C = | 1,68 „ |
| H = | 0,78 „ | H = | 0,89 „ |
| N = | 8,94 „ | N = | 9,03 „ |
| Ammonium = N = | 3,98 „ | Ammonium = N = | 3,91 „ |

Salzsäure löst und macht beim Erwärmen Aldehyd

[1]) Ber. d. chem. Ges. 21. 2783.

frei. Cyankalium zersetzt unter bräunlicher Trübung. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Cyankalium scheidet sich viel metallisches Quecksilber ab, dabei entsteht viel Aldehydharz mit dem dafür charakteristischen Geruch. 2prozentige Salpetersäure entzieht der Substanz viel Quecksilber. Der weisse Rückstand färbt sich mit 10prozentiger Natronlauge unter Quecksilberabspaltung grauschwarz.

Offenbar hat hier eine Anreicherung von Quecksilber im Molekül des Aldehyds stattgefunden, denn das Verhältnis von Quecksilber zu Kohlenstoff ist nicht mehr, wie in der Ausgangssubstanz: 2:3, sondern 2:5. Eine direkte Beziehung zu dem wohlcharakterisierten Trimercuriacetaldehyd besteht also nicht mehr und deswegen habe ich die Verbindung nicht weiter untersucht.

IV. Ammoniakverbindungen der durch Quecksilber substituierten Acetone.*)

Die Substitution des Acetons durch Quecksilberoxyd erfolgt in der Kälte bei Gegenwart von Natronlauge schon nach kurzer Zeit. Der entstehende weisse Körper hat die Zusammensetzung $C_3\,Hg\,O_2\,H_6$ und stellt ein in einer Methylgruppe durch eine H O Hg — Gruppe substituiertes Aceton dar. Beim Erwärmen mit 15prozentiger Natronlauge geht diese Verbindung in ein Quecksilber reicheres Produkt über. Man extrahiert es wiederholt mit ca. 5prozentiger Salpetersäure und erwärmt wieder mit Natronlauge. Das entstandene gelbe Pulver hat die Zusammensetzung $C_3\,Hg_3\,O_4\,H_6$. Es ist ein in einer Methylgruppe durch 3 H O Hg — Gruppen substituiertes Aceton. Die Verbindung ist eine Base, die mit Salpetersäure Salze liefert, durch Salzsäure aber unter Bildung von Sublimat zersetzt wird. Cyankalium- und Jodkaliumlösung wirken ebenfalls zersetzend auf sie ein.

*) Ber. d. chem. Ges. 31. 1908.

Gegen wässeriges und alkoholisches Ammoniak ist sie indifferent. In Ammoniumnitratlösung löst sie sich leicht auf. Methylalkohol fällt aus der Lösung einen weissen Körper in dichten Flocken aus. Die getrocknete weisse Substanz gibt mit Eisenvitriol und Schwefelsäure die Salpetersäure-Reaktion. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien entsteht aus ihr wieder die gelbe Base. In Salzsäure und Cyankaliumlösung ist sie leicht löslich, in letzterer unter geringer Trübung durch ausgeschiedenes Metall. Beim trockenen Erhitzen versprüht sie lebhaft unter Feuererscheinung. Nach den Zahlen der Analyse hat sie die Zusammensetzung $C_3 Hg_3 N_6 O_{10} H_{12}$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 67,40% | gef.: | Hg = 68,26% |
| | C = 4,04 „ | | C = 4,07 „ |
| | H = 1,34 „ | | H = 1,05 „ |
| | N = 9,42 „ | | N = 9,64 „ |
| Ammonium = | N = 4,65 „ | Ammonium = | N = 4,60 „ |

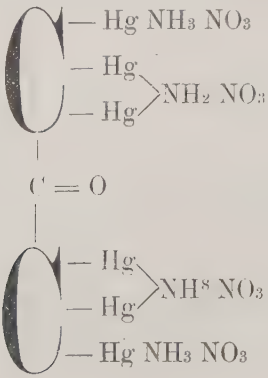
Aus der Verbindung entsteht durch Kochen mit Alkalien wieder die Base $C_3 Hg_3 O_4 H_6$, für die an anderer Stelle die Konstitution zu $(HO\,Hg) : C . CO . CH_3$ ermittelt wurde. Von diesem dreifach durch HO Hg-substituierten Aceton leitet sich die Ammoniakverbindung einfach in der Weise ab, dass die drei Hydroxylgruppen durch drei Ammoniumnitratreste $- NH_3 - NO_3$ ersetzt sind: $(NO_3 NH_3 Hg)_3 : C . CO . CH_3$.

Aus einer schwach salpetersauren Lösung von Mercurinitrat scheiden sich auf Zusatz von Aceton gelbstichig weisse Krusten ab, die beim trockenen Erhitzen lebhaft versprühen. Nachdem man dieselben mit wiederholt erneuter Natronlauge erwärmt hat, extrahiert man einigemale mit warmer 5prozentiger Salpetersäure und erhält so ein gelbes sandiges Nitrat von der Zusammensetzung $C_3 Hg_3 N_2 O_8 H_4$. In wässerigem Ammoniak ist dasselbe sehr wenig löslich, löst sich aber nach Zusatz

von Ammoniumnitrat darin leicht auf. Mit Holzgeist versetzt, lässt die Lösung einen weissen Niederschlag fallen, der abgesaugt, mit Holzgeist und Aether gewaschen und getrocknet, ein lockeres weisses Pulver bildet. Die qualitative Untersuchung zeigt die Gegenwart von Salpetersäure. Salzsäure und Cyankaliumlösung zersetzen. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz entspricht der Zusammensetzung $C_3 Hg_6 N_8 O_{13} H_{10}$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | C = 2,36% | gef.: | C = 2,34% |
| | H = 0,64 „ | | H = 0,81 „ |
| | Hg = 76,63 „ | | Hg = 76,94 „ |
| | N = 7,17 „ | | N = 7,32 „ |
| Ammonium = N = | 3,59 „ | Ammonium = N = | 3,68 „ |

15 g der Substanz wurden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und der auf das Chlorhydrat berechneten Menge Natronlauge versetzt, vom ausgeschiedenen Quecksilber abfiltriert und das wässerige Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Schmelzpunkt der beim Verdunsten des Aethers sich ausscheidenden Krystalle lag bei 60° und stimmt mit dem des Acetoxims überein. Die Verbindung $C_3 Hg_6 N_8 O_{13} H_{10}$ ist also ein substituiertes Aceton. Da nach der Analyse von den acht vorhandenen Stickstoffatomen vier als Ammoniak vorliegen müssen, so ergibt sich ihre Konstitution:



Mit Alkalien erwärmt entsteht eine citronengelbe Base. Beim trockenen Erhitzen verpufft die Substanz lebhaft unter Feuererscheinung.

Das Nitrat $C_3 Hg_3 N_2 O_8 H_4$ entsteht bei der Einwirkung von Aceton auf eine schwach saure Lösung von Mercurinitrat. Aus ihm entsteht, wie oben gesagt wurde, durch Einwirkung von Ammoniak und Ammonnitrat die noch mehr Quecksilber enthaltende zuletzt beschriebene Verbindung. Es hat also unter dem Einfluss von Ammoniak und Ammoniumnitrat eine Anreicherung von Quecksilber im Molekül stattgefunden. Um dies zu konstatieren, untersuchte ich, ob die Verbindung aus einer Lösung von Mercurinitrat in überschüssigem Ammoniak und Ammoniumnitrat unter Einwirkung von Aceton entstände.

Zu diesem Zwecke versetzte ich Mercurinitratlösung mit Ammoniumnitrat enthaltendem Ammoniakwasser bis zur Lösung der zuerst entstandenen Fällung und gab dann einige Tropfen Aceton hinzu. Es erfolgte zunächst milchige Trübung, dann nach mehrstündigem Stehen klare gelbe Lösung. Methylalkohol schied aus derselben dicke ölige Tropfen ab, die allmählich erstarrten und zerrieben ein farbloses sandiges krystallinisches Pulver bildeten. Die Zahlen der Analyse ergaben die Identität mit dem oben beschriebenen lockeren weissen Pulver $C_3 Hg_6 N_8 O_{13} H_{10}$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | C = 2,36 % | gef.: | C = 2,43 % |
| | Hg = 76,63 „ | | Hg = 77,28 „ |

Die Acetonbase $C_3 Hg_3 O_4 H_6$ vermag kein Chlorid zu bilden. Salzsäure zersetzt sie, indem Quecksilberchlorid in Lösung geht. Ammoniak und Salmiak wirken ebenfalls zersetzend auf sie ein. Nach dreitägigem Stehen unter viel Salmiak enthaltendem Ammoniakwasser, oder besser nach vierstündigem Erhitzen mit der Lösung im Druckrohr auf 75° wird die Base in ein

graues Gemenge verwandelt, welches aus schmelzbarem Präzipitat und ausgeschiedenem metallischen Quecksilber besteht.

### Quecksilbersulfoverbindungen.

Die bekannte Thatsache, dass sich bei der Ausfällung des Quecksilbers aus seinen Lösungen mittelst Schwefelwasserstoff nicht von vorneherein ein schwarzer Niederschlag bildet, vielmehr die Fällungsprodukte je nach Umständen verschiedene Farbentöne zeigen und vom hellsten Weiss durch Gelb, Braun bis Schwarz beobachtet werden können, liessen auf den Gedanken kommen, dass die Ursache dieser verschiedenen Farbenstufen auch womöglich verschiedene Verbindungsstufen des Quecksilbersalzes mit Quecksilbersulfid sein könnten. Schon Rose stellte die bekannte weisse Verbindung $2\,HgS\,.\,HgCl_2$, Quecksilbersulfochlorid dar. Es gelang dann auch Goercki*) solche Verbindungen darzustellen, die drei bis fünf Schwefelquecksilbermoleküle neben einem Molekül Quecksilberchlorid enthielten. Diese Verbindungen entstehen also aus Quecksilbersalzen durch Schwefelwasserstoff, solange dieser nicht in der zur Bildung von Schwefelquecksilber nötigen Menge zugeleitet wird. Man kann annehmen, dass die zuerst gebildeten Schwefelquecksilbermoleküle sich mit dem noch unzersetzten Quecksilbersalz vereinigen. Dies wird bestätigt durch die Thatsache, dass fertiges schwarzes Schwefelquecksilber beim Kochen mit den Lösungen von Quecksilber-chlorid oder -nitrat dieselben Verbindungen liefert, wie sie zuerst mit Schwefelwasserstoff aus diesen Lösungen ausgefällt werden. Am leichtesten zu erhalten sind die Sulfoverbindungen $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ und $2\,HgS\,.\,Hg(NO_3)_2$. Diese kann man mit den basischen Salzen $2\,HgO\,.\,HgCl_2$ und $2\,HgO\,.\,Hg(NO_3)_2$ vergleichen und

*) Ber. der chem. Ges. 21. 2. 2412.

beide einfach in der Weise ableiten, dass man annimmt, je ein Schwefel-, resp. Sauerstoff verbindet zwei Atome Quecksilber im Sinne der Formel X Hg - S - Hg - S - Hg X.

Danach sind zwei Quecksilberatome vorhanden, die neben einem leicht beweglichen Säurerest oder Halogen die stabile zähe Schwefelquecksilberbindung enthalten. Deshalb untersuchte ich die Einwirkung von Ammoniak und erhielt dabei eine sehr wesentliche Bestätigung der oben vorausgenommenen Formeln.

### Verhalten des Quecksilbersulfochlorids $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ gegen Ammoniak.

Das reine weisse Sulfochlorid $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ wurde zuerst von Rose untersucht. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure wirken nicht auf dasselbe ein, erst Königswasser löst es. Beim Behandeln mit verdünnten Alkalien wird es tief schwarz gefärbt. Es findet sofort Zersetzung in Schwefelquecksilber und Quecksilberoxyd statt.

Ammoniak färbt das Sulfochlorid ebenfalls schwarz, jedoch ohne Zersetzung. So erhielt ich aus demselben und wässerigem, resp. alkoholischem Ammoniak, zwei Verbindungen $2\,HgS\,.\,HgCl_2\,.\,2\,NH_3$ und $2\,HgS\,.\,HgCl_2\,.\,NH_3$.

$$2\,HgS\,.\,HgCl_2\,.\,2\,NH_3.$$

Diese Verbindung entsteht nach kurzer Zeit beim Behandeln des Sulfochlorids mit wässerigem Ammoniak, dem etwas Chlorammonium zugesetzt wurde, als schwarzer Körper. Derselbe wird abgesaugt, mit Ammoniak, Alkohol und Aether gewaschen und in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkali getrocknet. Beim Kochen mit Wasser geht Chlorammon und spurenweise Sublimat in Lösung. Alkalien zersetzen beim Erwärmen schnell in Ammoniak, Quecksilbersulfid und Quecksilberoxyd.

Verdünnte Säuren entziehen der Verbindung Ammoniak unter Rückbildung des weissen Sulfochlorids. Bei längerem Stehen unter wässerigem Ammoniak scheiden sich kleine Mengen schmelzbaren Präzipitates von ihr ab. Merkwürdigerweise entsteht das Sulfochlorid auch wieder, wenn man die schwarze Substanz auf etwa 150 bis 200° einige Zeit vorsichtig erhitzt. Bei dieser Temperatur gibt sie ihr Ammoniak vollständig ab.

$2\,Hg\,S\,.\,Hg\,Cl_2\,.\,2\,NH_3$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 87,02% | gef.: | Hg = 87,17% |
| | S = 8,32 „ | | S = 8,33 „ |
| | N = 3,64 „ | | N = 3,40 „ |
| | Cl = 9,23 „ | | Cl = 9,77 „ |

Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Soda im Rose-Tiegel und Fällen aus der salpetersauren Lösung, die Schwefelbestimmung durch Oxydation des Schwefels mit Soda und Salpeter und Fällen aus salzsaurer Lösung ausgeführt. Dieselben analytischen Methoden wurden in den folgenden Fällen angewandt.

$2\,Hg\,S\,.\,Hg\,Cl_2\,.\,NH_3.$

Diese Verbindung erhielt ich als grauschwarzen Körper aus dem Sulfochlorid $2\,Hg\,S\,.\,Hg\,Cl_2$ und alkoholischem Ammoniak.

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 79,78% | gef.: | Hg = 80,52% |
| | S = 8,51 „ | | S = 8,29 „ |
| | N = 1,86 „ | | N = 1,98 „ |
| | Cl = 9,44 „ | | Cl = 9,31 „ |

Sie verliert das Ammoniak ziemlich leicht wieder. So wird sie bei vorsichtigem trockenem Erhitzen oder durch Extrahieren mit verdünnten Säuren schnell wieder in das weisse Sulfochlorid zurückgeführt.

Die erste Verbindung $2\,Hg\,S\,.\,Hg\,Cl_2\,.\,2\,NH_3$ könnte man bei Annahme des Sulfochlorides als Molekülverbindung ebenfalls als Molekülanlagerung des schmelzbaren

Präzipitats an Quecksilbersulfid auffassen. Dieser Auffassung würde aber die Thatsache widersprechen, dass die Verbindung bei $^1/_2$ stündiger Destillation mit 20prozentiger Kali- oder Natronlauge auf einem auf 130° erhitzten Oelbad alles Ammoniak verliert, während schmelzbarer Präzipitat unter denselben Umständen nur ca. $^3/_4$ seines Ammoniaks abgibt. Es beruht dies darauf, dass bei der Destillation des schmelzbaren Präzipitats ein Teil desselben in das Chlorid der Millon'schen Base übergeführt wird, welches durch Alkalien nicht zersetzt wird. Wichtiger ist noch die Thatsache, dass beim Erhitzen auf 150° alles Ammoniak entweicht, während schmelzbarer Präzipitat bei dieser Temperatur unverändert bleibt. Also kann das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf das Sulfochlorid keinen Präzipitat enthalten, sondern das Ammoniak muss in einer anderen Weise an die Hg Cl-Gruppen gebunden sein.

Die zweite Verbindung $2\,Hg\,S\,.\,Hg\,Cl_2\,.\,NH_3$ beweist noch besser die Unhaltbarkeit der Annahme einer blossen Molekülverbindung $2\,Hg\,S\,.\,Hg\,Cl_2$, weil dann bei Gegenwart von Alkohol eine Monoammoniakverbindung $Hg\,Cl_2\,.\,N\,H_3$ entstanden wäre, welche unter diesen Bedingungen nicht existenzfähig ist, sondern unter Abspaltung von Salzsäure unschmelzbaren Präzipitat liefert.

Die dargestellten Ammoniakverbindungen sprechen also dafür, in dem Sulfochlorid $2\,Hg\,S\,.\,Hg\,Cl_2$ eine Verbindung im Sinne der Valenztheorie anzunehmen, in der zwei Quecksilberatome durch verschiedene Radikale entsprechend der Formel Cl-Hg-S-Hg-S-Hg Cl abgesättigt sind.

## Neue Quecksilbersulfoverbindungen.

Von den Verbindungen des Quecksilbersulfids mit Mercurisalzen habe ich die dem Sulfochlorid $2\,Hg\,S\,.\,Hg\,Cl_2$ analog zusammengesetzten Verbindungen

des Quecksilbersulfids mit Mercuri-acetat, -nitrit- und -rhodanid dargestellt.

$2\,Hg\,S\,.\,Hg\,(CH_3\,CO_2)_2$ Quecksilbersulfoacetat.

Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine heisse, stark essigsaure Lösung von Mercuriacetat, solange zuerst ausgefallenes Schwefelquecksilber durch überschüssiges Mercuriacetat in weisses Sulfoacetat übergeführt wird. Mit Essigsäure haltigem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, stellt die Verbindung ein weisses, aus glänzenden Schuppen bestehendes, krystallinisches Pulver dar.

In kaltem Wasser ist die Substanz unlöslich, durch heisses Wasser wird sie unter Abscheidung von Schwefelquecksilber zersetzt. In Essigsäure haltigem Wasser ist sie absolut beständig. Salzsäure verwandelt sie in Sulfochlorid. Alkalien und Sodalösung zersetzen unter Schwärzung sofort in Quecksilbersulfid und -oxyd. Ebenso scheidet Ammoniak Quecksilbersulfid ab.

$2\,Hg\,S\,.\,Hg\,(C\,H_3\,.\,C\,O_2)_2$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 75,43 % | gef.: | Hg = 76,56 % |
| | S = 8,44 „ | | S = 8,41 „ |
| | C = 6,14 „ | | C = 6,12 „ |

$2\,Hg\,S\,.\,Hg\,(NO_2)_2$ Quecksilbersulfonitrit.

Diese Verbindung fällt aus einer Lösung von Mercurikaliumnitrit $Hg\,(NO_2)_2\,.\,2\,K\,NO_2$, wenn man in dieselbe in der Siedehitze allmählich Schwefelwasserstoffwasser einträgt. Der Niederschlag besteht aus schönen grauen, seidenglänzenden Nadeln.

In Wasser ist der Körper vollkommen unlöslich und im Gegensatz zum Sulfoacetat auch in der Siedehitze beständig. Verdünnte Alkalien zersetzen ihn, Salzsäure verwandelt ihn in Sulfochlorid. Das hierbei frei werdende Chlor löst einen kleinen Teil des Quecksilbers.

Ammoniak schwärzt die Verbindung, jedoch verliert das entstandene schwarze Produkt beim vorsichtigen Erhitzen sein Ammoniak unter Rückbildung des Sulfonitrits:

$2\,HgS.Hg(NO_2)_2$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 79,38% | gef.: | Hg = 79,50% |
| | S = 8,46 „ | | S = 8,81 „ |
| | N = 3,71 „ | | N = 3,58 „ |

$2\,HgS.Hg(SCN)_2$ Quecksilbersulforhodanid.

Siedende Quecksilberrhodanid-Rhodankaliumlösung scheidet auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser diese Verbindung als grüngelben, schleimigen Niederschlag ab, der getrocknet ein amorphes Pulver darstellt. Alkalien und Ammoniak färben den Körper unter Zersetzung schwarz. Verdünnte Salzsäure liefert Sulfochlorid. In siedendem Wasser ist er unlöslich und beständig.

$2\,HgS.Hg(SCN)_2$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 76,92% | gef.: | Hg = 76,59% |
| | N = 3,59 „ | | N = 3,68 „ |
| | S = 16,41 „ | | S = 15,98 „ |

Sehr interessant ist das Verhalten dieser drei Sulfoverbindungen gegen Salze der Alkalien. So setzt sich z. B. das Sulfoacetat schon ni der Kälte mit Chlorkalium oder Chlornatrium zu Sulfochlorid und essigsaurem Alkali um, wenn man Sulfoacetat kurze Zeit mit der Lösung des Alkalisalzes schüttelt. Ebenso verhalten sich das Sulfonitrit und -rhodanid beim gelinden Erwärmen mit der Chlorkaliumlösung. Alle drei setzen sich ferner mit Alkalisulfat oder -nitrat unter Bildung von Sulfosulfat, resp. -nitrat in derselben Weise um. Auch werden sie durch Sublimatlösung nach kurzem Erwärmen vollständig in Sulfochlorid übergeführt.

Diese Eigenschaften lassen sich nicht erklären, wenn man die Sulfoverbindungen als Molekularadditionen

von Quecksilbersulfid mit den entsprechenden Quecksilbersalzen auffassen wollte, da Mercuriacetat, -nitrit und -rhodanid allein nicht die Fähigkeit haben, sich mit den angeführten Alkalisalzen in der entsprechenden Weise umzusetzen. Verständlich wird aber dies Verhalten durch die Annahme eines Atomkomplexes X-Hg-S-Hg-S-Hg-X in den Sulfoverbindungen, der andere Eigenschaften besitzt, als ein Gemenge von Schwefelquecksilber mit Quecksilbersalzen. Die Versuche, die beiden Säurereste gegen Hydroxyl auszutauschen, waren erfolglos. Von Methyl- und Aethylquecksilberchlorid sind die Oxyde Hg ($CH_3$) O H und Hg ($C_2H_5$) O H dargestellt worden, und ihr stark basischer Charakter ist bekannt.

Die Sulfoverbindungen werden durch Alkalien geschwärzt und in ein Gemenge von Quecksilbersulfid und -oxyd zersetzt. Poleck hat dies an dem Zersetzungsprodukte des Sulfochlorids durch Alkalien nachgewiesen. Er stützte diesen Nachweis auf das interessante Verhalten der Sulfochloride gegen Jodkaliumlösung. Mit gesättigter Jodkaliumlösung im Einschmelzrohr auf 130 bis 150° erhitzt, zersetzen sich die Sulfochloride unter Abscheidung von Quecksilbersulfid, welches hier stets in der roten Modifikation abgeschieden wird, während zugesetztes schwarzes Schwefelquecksilber schwarz bleibt. Bei den Einwirkungsprodukten von Alkalien auf Quecksilbersulfochlorid schied sich mit Jodkaliumlösung nur schwarzes Schwefelquecksilber ab, während alles Quecksilberoxyd gelöst wurde. Also war in dem Einwirkungsprodukt von Alkalien auf das Sulfochlorid fertiges schwarzes Schwefelquecksilber vorhanden.

Oxysulfide des Quecksilbers sind bis jetzt nicht bekannt, und ihre Existenz überhaupt zweifelhaft.

Der Bildung einer Sulfoverbindung muss bei Annahme eines Atomkomplexes X-Hg-S-Hg-S-Hg-X eine Spaltung des Quecksilbersalzmoleküls vorausgehen. Viel-

leicht sind hydrolytische und Jonenspaltung gleich günstig für die Bildung. Jedenfalls kann ein Salz, welches keine der beiden Spaltungen in Lösung erleidet, keine Sulfoverbindung liefern. Dies trifft beim Quecksilbercyanid zu. Alle Versuche, eine dem Sulfochlorid entsprechende Cyanverbindung darzustellen, verliefen negativ. Aus wässeriger und alkoholischer Quecksilbercyanidlösung fällt Schwefelwasserstoff auch bei Gegenwart von viel freier Blausäure sofort Schwefelquecksilber. Zwei Teile frisch gefälltes Quecksilbersulfid und ein Teil Quecksilbercyanid 10 Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt, blieben ohne Einwirkung aufeinander. Ebenso erfolglos blieben andere Methoden, nach denen die Bildung einer Sulfoverbindung erwartet werden konnte.

## Einwirkung von Ammoniak und Säuren auf Quecksilberoxycyanid und Quecksilberoxyrhodanid.

Im vorhergehenden wurden Verbindungen des Quecksilbers untersucht, die ein Atom Quecksilber einseitig an Kohlenstoff oder Schwefel gebunden enthalten, während die noch freie Valenz mit Sauerstoff, Hydroxyl oder Säurerest besetzt war. Diese Stoffe lieferten mit Ammoniak Verbindungen, die sich scharf unterscheiden liessen von Gemengen, wie sie eben aus Quecksilberoxyd oder -salzen und den Kohlenstoffquecksilberverbindungen, resp. Quecksilbersulfid entstehen würden.

In ihrer Zusammensetzung zeigen die basischen Salze des Quecksilbers grosse Analogie mit den Sulfoverbindungen. Man kann annehmen, dass in den basischen Salzen der Sauerstoff ebenso die Bindung zweier Quecksilberatome vermittelt, wie in den Sulfoverbindungen der Schwefel, sodass ihre Struktur in den Formeln X Hg-O-Hg X, X Hg-O-Hg-O-Hg X u. s. w. veranschaulicht wird. Indessen konnte durch meine Untersuchungen

der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme nicht erbracht werden. So verhält sich z. B. das basische Salz $Hg(CN)_2 HgO$, Quecksilberoxycyanid, gegen wässeriges und alkoholisches Ammoniak und auch gegen Säuren bei Wasserausschluss derart, dass es unter Zerfall dieselben Verbindungen liefert, die auch aus einem blossen Gemisch von Quecksilbercyanid und -oxyd entstehen. Das Quecksilberoxyrhodanid zeigt dagegen in seinem Verhalten gegen wässeriges Ammoniak Aehnlichkeit mit den Basen der beschriebenen Kohlenstoffquecksilberverbindungen, indem es wie diese gegen wässeriges Ammoniak vollkommen indifferent bleibt. Diese Thatsache würde für die Annahme sprechen, das Oxyrhodanid nicht als additionelle Molekülverbindung, sondern als feste Verbindung von der Formel (SCN) Hg-O-Hg-O-Hg (SCN) zu betrachten. Gegen Säuren verhält sich das Oxyrhodanid aber bei Wasserausschluss wie das Oxycyanid, es bilden sich ebenfalls Doppelsalze.

Quecksilberoxycyanid gibt mit Ammoniak das Cyanid der Millon'schen Base $OHg_2 : NH_2 . CN$. Mit nitrosen Dämpfen unter absolutem Alkohol behandelt, liefert das Oxycyanid das Doppelsalz $Hg(CN)_2 . Hg(NO_3)_2$. Unter denselben Bedingungen entsteht aus dem Oxyrhodanid und nitrosen Dämpfen das Doppelsalz $Hg(SCN)_2 . 2\,Hg(NO_3)_2$.

Das Quecksilberoxycyanid $Hg(CN)_2 . HgO$ entsteht bei der Einwirkung von Blausäure auf Quecksilberoxyd, wenn letzteres im Ueberschuss vorhanden ist. Bequemer lässt es sich darstellen durch mehrstündiges Kochen molekülarer Mengen von Quecksilbercyanid und -oxyd. Beim Erkalten krystallisiert es in farblosen, schwerlöslichen Nadeln aus, die beim trockenen Erhitzen verpuffen.

$$OHg_2 : NH_2 . CN.$$

Behandelt man das Oxycyanid unter absolutem

Alkohol mit trockenem Ammoniakgas, so wird es in kurzer Zeit in ein schön citronengelbes Pulver verwandelt. Dasselbe ist äusserst lichtempfindlich. Mit verdünnten Säuren entwickelt es starken Geruch nach Blausäure unter Bildung von unlöslichen, den betreffenden Säuren entsprechenden Salzen der Millon'schen Base. Starke Salzsäure löst das Pulver unter Zersetzung. Die Zahlen der Analyse bestätigen die Vermutung, dass es das Cyanid der Millon'schen Base sei:

$OHg_2 : NH_2 . CN$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 87,33% | gef.: | Hg = 87,65% |
| | N = 6,17 „ | | N = 6,13 „ |
| | C = 2,62 „ | | C = 2,59 „ |

Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisierten beim Eindunsten grosse farblose Rhomben, die beim Liegen an der Luft rasch trübe wurden. Sie waren mit der bekannten Verbindung $Hg(CN)_2 . NH_3$ identisch.

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 74,35% | gef.: | Hg = 75,17% |
| | N = 15,61 „ | | N = 14,95 „ |

Das Cyanid der Millon'schen Base entsteht auch aus einem Gemisch von Quecksilberoxyd und -cyanid unter ammoniakalischem Alkohol. Es bleibt hiernach unentschieden, ob das Oxycyanid nur eine lockere Molekülverbindung oder eine Verbindung im Sinne der Formel C N Hg-O-Hg C N ist.

Eine Entscheidung lieferte auch das Verhalten gegen Säure bei Wasserausschluss nicht.

Quecksilberoxycyanid wurde mit absolutem Alkohol übergossen und hierin unter Kühlung ein an $NO_2$ reiches Gemenge von Stickoxyden geleitet Nach etwa drei Stunden war das Oxycyanid in ein krystallinisches Pulver umgewandelt, welches in Wasser ziemlich leicht löslich war. Mit verdünnten Säuren trat Geruch nach Blausäure auf. Schwefelsäure und Eisenvitriol gaben die Salpetersäurereaktion. Beim trockenen Erhitzen ver-

puffte die Substanz äusserst lebhaft unter Entwicklung von viel Stickoxyden. Die Analyse ergab dieselbe Zusammensetzung, wie die des schon bekannten Doppelsalzes.

$Hg(CN)_2 . Hg(NO_3)_2$

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 67,96 % | gef.: | Hg = 76,96 % |
| | Gesamt N = 9,72 „ | | Gesamt N = 9,50 „ |
| N an C gebunden = | 4,86 „ | N an C gebunden = | 4,80 „ |

Aus der Lösung in Wasser fällt Ammoniak das Nitrat der Millon'schen Base, während Quecksilbercyanid in Lösung geht. Die Verbindung stimmt also auch in diesem Verhalten mit dem Doppelsalz $Hg(CN)_2 . Hg(NO_3)_2$ überein, welches direkt aus dem Komponenten darstellbar ist.

Quecksilberoxyrhodanid $Hg(SCN)_2 . 2 HgO$ entsteht durch Fällen einer Lösung von Quecksilberrhodanid-Rhodankalium mit Ammoniak als gelbes Pulver. Gegen wässeriges und alkoholisches Ammoniak bleibt es auch bei fünfstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 75° vollkommen indifferent.

Das Oxyrhodanid wurde drei Stunden unter absolutem Alkohol mit nitrosen Dämpfen behandelt. Vom unlöslichen Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat über Schwefelsäure eingedunstet. Hierbei krystallisierten schöne grosse gelbe Spiesse von der Zusammensetzung $Hg(SCN)_2 . 2 Hg(NO_3)_2$ aus.

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 61,20 % | gef.: | Hg = 61,87 % |
| | N = 8.71 „ | | N = 8,93 „ |
| | S = 6,64 „ | | S = 6,90 „ |

In Wasser ist die Verbindung schwer löslich, leicht dagegen in verdünnten Säuren. Natronlauge zersetzt in Quecksilberoxyd. Beim trockenen Erhitzen quillt die Substanz stark auf und zersetzt sich lebhaft. Mit wässerigem Ammoniak färbt sie sich gelb. Enthält das Ammoniakwasser Ammoniumnitrat, so geht viel Queck-

silber in Lösung, der Rückstand ist weiss. Es gelang mir nicht, dieses Doppelsalz aus den Komponenten darzustellen.

Einwirkung von Ammoniak auf das Natriumsalz der Mercurischwefligen Säure.

In den sauren Sulfiten löst sich das Quecksilberoxyd mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Wasser. Es tritt hier die Ersetzung des nicht abdissoziierten Wasserstoffs der schwefligen Säure durch Metall und die Verbindung von $SO_3$-Gruppen zu einem Komplexe ein. (Vergl. K. Barth, „Beiträge zur Kenntnis der komplexen Salze der schwefligen Säure.“[1])

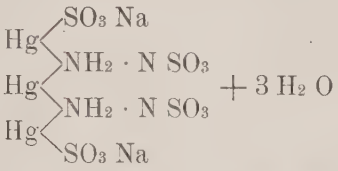
$$HgO + \begin{matrix} HSO_3Na \\ HSO_3Na \end{matrix} = Hg \begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix} + H_2O$$

Dieses Natriumsalz der Mercurischwefligen Säure, in dem das Quecksilber keine Joneneigenschaften mehr besitzt, ist ein weisses Pulver, welches mit einem Molekül Wasser krystallisiert. In wässerigem Ammoniak löst es sich leicht auf. Beim Eindunsten über Schwefelsäure scheiden sich aus der Lösung schön gewölbte, radialfaserige Aggregate ab. Dieselben sind in wässerigem Ammoniak unlöslich. Mit Wasser zersetzen sie sich beim Erhitzen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Für die Zusammensetzung $Hg_3(SO_3Na)_2 . (NH_2 . HSO_3)_2 + 3H_2O$ wurde

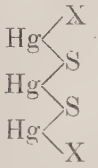
| | | | |
|---|---|---|---|
| ber.: | Hg = 56,93 % | gef.: | Hg = 57,51 % |
| | Na = 4,37 „ | | Na = 4,62 „ |
| | N = 2,66 „ | | N = 2,85 „ |
| | S = 12,14 „ | | S = 11,97 „ |

Obschon bei der Einwirkung von Ammoniak auf Sauerstoffsalze des Quecksilbers Salze der Millon'schen Base entstehen, müssen hier noch $SO_3H$-Gruppen direkt mit Quecksilber verbunden sein, da neben 4 $SO_3H$-Gruppen nur 2 $NH_3$-Gruppen vorliegen. Dies findet

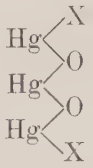
seine Erklärung darin, dass das Quecksilber, wie viele andere Schwermetalle, an die eine Seite der schwefligen Säure ähnlich fest gebunden ist, wie in den Sulfiden an Schwefel. Die Struktur obiger Verbindung ist deshalb vermutlich:



Auffallend ist hier die Analogie mit den Sulfoverbindungen



und Oxysalzen



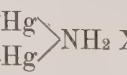
Der Ammoniumstickstoff vermittelt in ähnlicher Weise die Verbindung zwischen zwei Quecksilberatomen, wie in den Sulfoverbindungen der Schwefel und in den Oxyverbindungen der Sauerstoff.

## Schluss.

Diese Arbeit hat als wesentliches Resultat ergeben, dass das zweiwertige Quecksilber, wenn es einseitig an nicht bewegliche Atome oder Gruppen gebunden ist, z. B. an Schwefel oder Kohlenstoffreste, mit Ammoniak anders reagiert als die Quecksilbersalze der Halogenwasserstoff- und Sauerstoffsäuren.

Ist neben den nicht ablösbaren Gruppen nur noch Sauerstoff vorhanden, so kann keine Vereinigung mit Ammoniak erfolgen, im Gegensatz zum Verhalten des Quecksilberoxyds, das unter diesen Bedingungen Millons Base liefert.

Stehen aber Säurerest oder Halogen mit dem Quecksilberatom in Verbindung, so kann erstens: an einer Hg X-Gruppe ein Ammoniak angelagert werden, ähnlich wie beim schmelzbaren Präzipitat oder den Metallammoniaksalzen überhaupt; zweitens können zwei -Hg X-Gruppen mit Ammoniak unter Austritt von Säure ein Analogon der Salze Millon'scher Base bilden. Es entstehen dann Verbindungen mit dem Rest



Von den basischen Salzen oder Oxyverbindungen reagiert das Quecksilberoxycyanid sowohl mit Ammoniak als auch mit Säuren bei Wasserausschluss wie ein Ge-

misch von Oxyd mit Cyanid. Das Oxyrhodanid aber verbindet sich nicht mit Ammoniak, zeigt also nicht mehr die Eigenschaften des Quecksilberoxyds. Gegen Säuren jedoch verhält es sich selbst bei Wasserausschluss ähnlich dem Oxycyanid, d. h. es liefert Doppelsalze, wie sie auch aus einem Gemisch von Oxyd und Rhodanid mit der betreffenden Säure entstehen müssen.